

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-184460

(43)Date of publication of application : 19.10.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

(21)Application number : 58-057574

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 31.03.1983

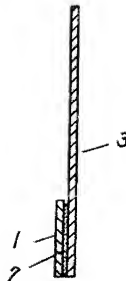
(72)Inventor : TOYOGUCHI YOSHINORI  
IJIMA TAKASHI

## (54) SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase charge-discharge performance of a secondary battery by using cyclized polynitrile acetylene as a positive electrode.

CONSTITUTION: An electrode is formed in such a way that a positive material 1 prepared by press-molding 50mg of cyclized polynitrile acetylene powder in a 2 × 2cm sheet is bonded to a titanium plate 3 which serves as a current collector with carbon paint 2. Electrolyte prepared by dissolving 1mol/l lithium perchlorate in propylene carbonate and a lithium negative electrode having a dimension of 2 × 2cm and a thickness of 1mm are used with the positive electrode to obtain a secondary battery having increased charge-discharge capacity.



⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開  
 ⑮ 公開特許公報 (A) 昭59—184460

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 H 01 M 4/60

識別記号 庁内整理番号  
 2117—5H

⑰ 公開 昭和59年(1984)10月19日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑱ 二次電池

⑲ 特 願 昭58—57574  
 ⑳ 出 願 昭58(1983)3月31日  
 ㉑ 発 明 者 豊口吉徳  
 門真市大字門真1006番地松下電  
 器産業株式会社内

㉒ 発 明 者 飯島孝志  
 門真市大字門真1006番地松下電  
 器産業株式会社内  
 ㉓ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
 門真市大字門真1006番地  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

負極と、充放電により可逆的に陰イオンを取り込み、放出する高分子物質よりなる正極と、前記の陰イオンを含む電解液を備え、前記高分子物質が環化ポリエチレンオキサイドであることを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高分子物質を電極材料に用いた二次電池に関するものである。

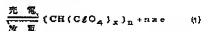
従来の問題点

従来、高分子重合体にある種の物質をドーピングすると電気伝導性が向上し、ついには金属電導を示すようなものが知られており、このような高分子物質は金属電導と呼ばれている。その代表例としてポリアセチレンやポリフェニレンがある。これらは、高分子主鎖の炭素原子のπ電子が共役

二重結合により主鎖の間で非局在化しており、ある種の物質をドーピングすることにより高導電率を示すようになる。

この種の高分子物質を電極材料に用いた新しいタイプの二次電池が、例えば特開昭58-139460号公報に開示されている。高分子物質を正極に用いた場合の充放電反応は、高分子物質の溶解液中の陰イオンの取り込み(ドーピング)による充放電反応と、陰イオンの放出(アンドーピング)による放電反応である。

高分子物質としてポリアセチレン(CH)<sub>n</sub>、電解液として硝酸希酸リチウムを例えればプロピレンカーボネートに溶解した溶液を用いた場合の正極の充放電反応を以下に示す。



このように高分子物質は、正極として機能するので、他の負極と組み合わせることで、二次電池を構成することができる。

この種の高分子物質としては、上記の他、ポリ  
硫化フェニレン、ポリピロールあるいは水素原子  
の若干がハロゲン原子、アルキル基、フェニル基、  
アルキルフェニル基、ハロフェニル基などで置換  
されたポリアセチレンなどが知られている。

一方、高分子物質を電極として用いる場合、こ  
れと組み合わせる電解液としては、過塩素酸リチ  
ウム ( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、六  
フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) などのリチウム塩  
を溶媒とし、プロピレンカーボネートやテトラヒ  
ドロフランを溶媒とした有機電解液が知られてい  
る。しかし、上記に示した高分子物質を電極に用  
いた場合には、高率充放電が困難であるという欠  
点があった。

#### 発明の目的

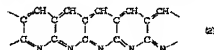
本発明の目的は、高率充放電が可能な正極用高  
分子物質を提供することである。

#### 発明の構成

本発明は、酸化ポリエチルアセチレンを正極  
とし、電解液には、充放電により、酸化ポリエ

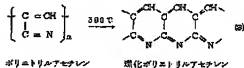
チルアセチレン中に取り込まれた、放出された  
りする陰イオンからなる部を溶解したものを用  
いることを特徴としている。

下記に酸化ポリエチルアセチレンの構造式を  
示す。



図式に示すように酸化ポリエチルアセチレン  
は  $\text{C}=\text{N}$  の二重結合、 $\text{C}=\text{C}$  の二重結合により共  
役した電子系を有している。

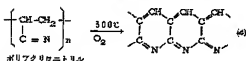
酸化ポリエチルアセチレンは、(a)、(b)に示  
すように、ポリエチルアセチレンを不活性雰囲気  
中で加熱することにより酸化反応が起って生成  
した (図式)、ポリエチルアセチレンを酸化性



ポリエチルアセチレン

酸化ポリエチルアセチレン

雰囲気中で  $300^\circ\text{C}$  に加熱することにより酸化反応  
と酸化反応が起り生成する (図式)。



ポリエチルアセチレン

#### 実施例の説明

##### 実施例 1

電解液に  $1\text{ mol/l}$  の過塩素酸リチウムを溶解さ  
せたプロピレンカーボネートを用いた。対極すな  
わち負極として、大きさ  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 、厚さ  $1\text{ mm}$   
のリチウム板を用い、また正極電極としてリチウム  
板を用いた。正極材料には、比較例としてのポリ  
アセチレン及び図式に示した酸化ポリエチルア  
セチレンを用いた。ポリアセチレンは大きさ  $2\text{ cm}$   
 $\times 2\text{ cm}$ 、厚さ  $0.05\text{ mm}$  のフィルムを用い、酸化ポリ  
エチルアセチレンは、粉末  $0.05\text{ g}$  を大きさ  $2\text{ cm}$   
 $\times 2\text{ cm}$  のシート状に圧縮成形したものを用いた。  
これらの正極材料 1 を第 1 図に示すようにカーボ  
ン塗料 2 を用いて無電極であるチタン板 3 に塗布

して電極を構成した。

充放電試験は、すべて  $20^\circ\text{C}$  で行った。充放電  
正極の電位が原電極に対して  $+4.2\text{ V}$  に達するま  
で行い、放電は  $+2.0\text{ V}$  に至るまで行った。

第 1 サイクルの充放電は、 $0.12\text{ mA}$  とし、第  
2 サイクル以降の充放電はすべて  $4\text{ mA}$  で連続し  
て行った。第 2 図には、第 1 サイクルにおける  
それぞれの正極の充放電曲線、放電曲線を示す。図  
中、左はポリアセチレン、右は酸化ポリエチルア  
セチレンである。また第 1 図には、第 1 サイクル  
における充放電容量、放電容量を示す。酸化ポリ  
エチルアセチレンが優れていることがわかる。

第 1 表

正極材料	充放電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)
ポリアセチレン	4.6	3.6
酸化ポリエチルアセチレン	10.5	7.0

#### 実施例 2

実施例 1 と同じ構成の正極を用い、電解液は  
 $1\text{ mol/l}$  のヨウ化亜鉛 ( $\text{ZnI}_2$ ) 水溶液を用いた。

対極すなわち負極には亜鉛板を、陽極電極には飽和甘汞電極を用いた。充放電は、全て正極が飽和甘汞電極に対して $+0.10\text{ V}$ になるまで行い、放電は $-0.24\text{ V}$ になるまで行った。第1サイクルの充放電は $0.12\text{ mA}$ で行い、第2サイクル以降の充放電はすべて $4\text{ mA}$ で行った。

第2表には、第10サイクルにおける各正極の充電容量、放電容量を示した。このように水層液を電解液とした場合にも、本発明の酸化ポリトリルアセチレンが実用されていた。

第2表

正極材料	充電容量 (mA・h)	放電容量 (mA・h)
ポリアセチレン	5.4	9.2
酸化ポリトリルアセチレン	10.9	10.6

実施例1、2から、酸化ポリトリルアセチレンを正極とした場合充放電反応として、有機電解液中あるいは水層液中の過塩素酸イオンや過硫酸イオンなどの活性イオンの取り込みや放出を行わせ

特開明59-184460 (3)

ることができ、従来のポリアセチレンに比べ優れた性能を示すことがわかる。

発明の効果

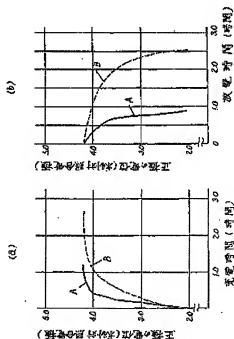
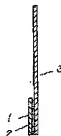
本発明によれば、高分子物質を正極に用いた二次電池の充放電特性を向上させることができる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は実施例に用いた電池の横断面図、第2図は有機電解液中での各種正極の充放電曲線を示す図である。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 様 1名

第1図



第2図